

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007406604

WPI Acc No: 1988-040539/ 198806

XRAM Acc No: C88-018327

**Transparent electroconductive film mfr. - from polycrystalline material  
of indium oxide and silica**

Patent Assignee: TDK CORP (DENK )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63000456	A	19880105	JP 86142966	A	19860620	198806 B
JP 95084651	B2	19950913	JP 86142966	A	19860620	199541

Priority Applications (No Type Date): JP 86142966 A 19860620

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 63000456	A		16		
-------------	---	--	----	--	--

JP 95084651	B2		5	C23C-014/24	Based on patent JP 63000456
-------------	----	--	---	-------------	-----------------------------

Abstract (Basic): JP 63000456 A

A polycrystalline metal oxide material of  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  is placed together with a substrate within a vacuum vessel and heated, so that the material is evaporated to the substrate at the rate of 15-30 Angstrom/sec to form a of uneven surface having (111) axes of more than half crystal grains oriented substantially in vertical direction to the surface.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-456

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月5日

C 23 C 14/24

8520-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 透明導電膜およびその製造方法

⑯ 特 願 昭61-142966

⑰ 出 願 昭61(1986)6月20日

⑱ 発 明 者 戸 沢 和 夫 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 透明導電膜およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 基板上に堆積形成した多結晶金属酸化物より成る透明導電膜において、膜表面が結晶粒による凹凸構造を有しかつ半数以上の結晶粒の<111>軸が基板表面に対し垂直な方向にほぼ配向していることを特徴とする透明導電膜。

2. 前記多結晶金属酸化物がIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSnO<sub>2</sub>との混合物より成ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の透明導電膜。

3. 膜表面が金属酸化物の結晶粒による凹凸構造を有しかつ半数以上の結晶粒の<111>軸が基板表面にほぼ垂直な方向に配向している透明導電膜を形成するに当り、基板および金属酸化物材料を真空容器内に入れ、金属酸化物材料を加熱して15~30Å/秒の蒸着速度で基板上に蒸着することを特徴とする透明導電

膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明  
(産業上の利用分野)

本発明は透明導電膜およびその製造方法、特に太陽電池の透明電極として用いるのに好適な透明導電膜およびその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、例えばアモルファス・シリコン太陽電池の窓側電極として透明導電膜が用いられている。この透明導電膜としてはITO、SnO<sub>2</sub>等の金属酸化物をガラス等の透明基板上に蒸着している。このような透明導電膜の特性としては透過率が高いことおよび比抵抗が低いことが要求される。特に透過率が高いことは太陽電池の光電変換効率を向上する上できわめて重要である。従来、金属酸化物より成る透明導電膜を、表面に凹凸構造を有する柱状結晶粒を以て形成して多重反射を起させて入射光の反射損失を減らすことが知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

上述した従来の透明導電膜の表面は、<110>

軸方向に配向した結晶粒より形成されており、  
(100)面が基板表面に平行となっている結晶粒が多数存在している。したがって多くの入射光はそのまま多重反射されることなく反射されるので、反射損失の低減効果が十分ではなく、透過率が低い欠点があった。

本発明の目的は上述した欠点を除去し、多重反射によって反射損失を十分に低減することができる透明導電膜およびその製造方法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、基板の上に堆積形成した多結晶金属酸化物より成る透明導電膜において、膜表面が結晶粒による凹凸構造を有しかつ半数以上の結晶粒の $\langle 111 \rangle$ 軸が基板表面に対し垂直な方向にほぼ配向していることを特徴とするものである。

さらに本発明は、膜表面が金属酸化物の結晶粒による凹凸構造を有しかつ半数以上の結晶粒の $\langle 111 \rangle$ 軸が基板表面にほぼ垂直な方向に配向している透明導電膜を形成するに当り、基板および金

属酸化物材料を真空容器内に入れ、金属酸化物材料を加熱して $15 \sim 30 \text{ Å} / \text{秒}$ の蒸着速度で基板上に蒸着することを特徴とするものである。

(作用)

本発明の透明導電膜においては、金属酸化物の柱状結晶粒は、その $\langle 111 \rangle$ 軸が基板表面に対して垂直な方向に強く配向されているため、結晶粒の(222)面が基板と平行となっている。したがって透明導電膜の表面の凹凸構造は第1図(a)に示すように三角錐状となり、V字状の溝が形成されることになる。したがって入射光はV字状の溝の中で多重反射をすることになり、入射側に反射されて戻る光は著しく少なくなり、反射損失はきわめて少なくなる。

これに対し、従来の透明導電膜では第1図(b)に示すように結晶粒はその $\langle 110 \rangle$ 軸が基板表面に垂直な方向に配向されているため、(100)面が基板と平行となっている。したがって多重反射される光線は少なく、反射による損失が多いため、透過率は小さいものである。

また本発明の製造方法のように蒸着速度を $15 \sim 30 \text{ Å} / \text{秒}$ とすることにより、半数以上の結晶粒はその $\langle 111 \rangle$ 軸が基板表面に対して垂直な方向に配向することになり、透過率の高い透明導電膜を得ることができ、特に蒸着速度を $20 \sim 25 \text{ Å} / \text{秒}$ とすることにより70~80%以上の結晶粒は、その $\langle 111 \rangle$ 軸が基板表面に対して垂直な方向に配向されるようになり、透過率の改善効果は特に顕著となることを確めた。

(実施例)

本発明による透明導電膜の製造方法の一実施例においては、電子線ビーム加熱による真空蒸着装置を用い、この装置に直流アーク放電によるイオン化装置を設ける。ソーダガラス等の基板を真空蒸着装置のホルダに取付け、真空槽内を $5 \times 10^{-6}$  Torr以下の圧力に減圧する。また、基板ホルダに接続して設けたヒータにより基板を $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $300 \sim 400^\circ\text{C}$ の温度に保つ。また、蒸着するつば内には、例えばITOの焼結体を収納しておき、これに電子線ビームを照射してITO

を基板の上に蒸着させる。この際蒸着速度および膜厚は水晶振動子の発振周波数の変化によりモニターする。本発明においては蒸着速度が $15 \sim 30 \text{ Å} / \text{秒}$ 、好ましくは $20 \sim 25 \text{ Å} / \text{秒}$ となるように電子線ビームの強度を制御する。このとき通常の酸素雰囲気蒸着ではITOが還元され、金属インジウムおよび錫が蒸着されるようになる。そこでアーク放電によりイオン化を行なう。イオン化電力80W( $40 \text{ V} \times 2 \text{ A}$ )にて還元されたインジウムおよび錫は再び酸化されITO膜が基板の上に堆積形成される。膜厚が $600 \sim 10,000 \text{ Å}$ 、好ましくは $2000 \sim 3000 \text{ Å}$ に達したら蒸着を終了する。このようにして

$\text{In}_2\text{O}_3$ および $\text{SnO}_2$ の混合物より成る透明導電膜が得られる。このようにして得られる膜の比抵抗は約 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ で、従来作られているITO膜の比抵抗と同等である。

第2図(a)は上述したようにして形成した本発明の透明導電膜の走査形電子顕微鏡による20,000倍の顕微鏡写真を示すもので三角形の柱状結晶粒が多数形成されていることがわかる。ま

第1図(a)および(b)は本発明の透明導電膜と従来の透明導電膜の表面の凹凸構造を模式的に示す断面図、

第2図(a)および(b)は本発明による透明導電膜と従来の透明導電膜の顕微鏡写真、

第3図は本発明による透明導電膜のX線回折ピークの相対強度比を示すグラフ、

第4図は本発明による透明導電膜を有する太陽電池の一例の構造を示す断面図、

第5図は本発明による透明導電膜と従来の透明導電膜の分光反射率を示すグラフ、

第6図は本発明による透明導電膜と従来の透明導電膜を有する太陽電池のI-V特性を示すグラフ、

第7図は本発明による透明導電膜を有する太陽電池の他の実施例の構成を示す断面図である、

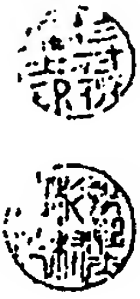
- 1…ガラス基板                      2…透明導電膜  
3…アモルファス・シリコン膜  
4…金属電極膜  
11…p型シリコンウエハ

12…n型シリコン層    13…透明導電膜

特許出願人                      ティーディーケイ株式会社

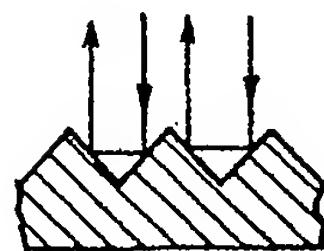
代理人弁理士                      杉    村    曉    秀

同                      弁理士                      杉    村    興    作

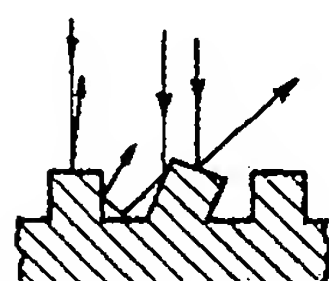


第1図

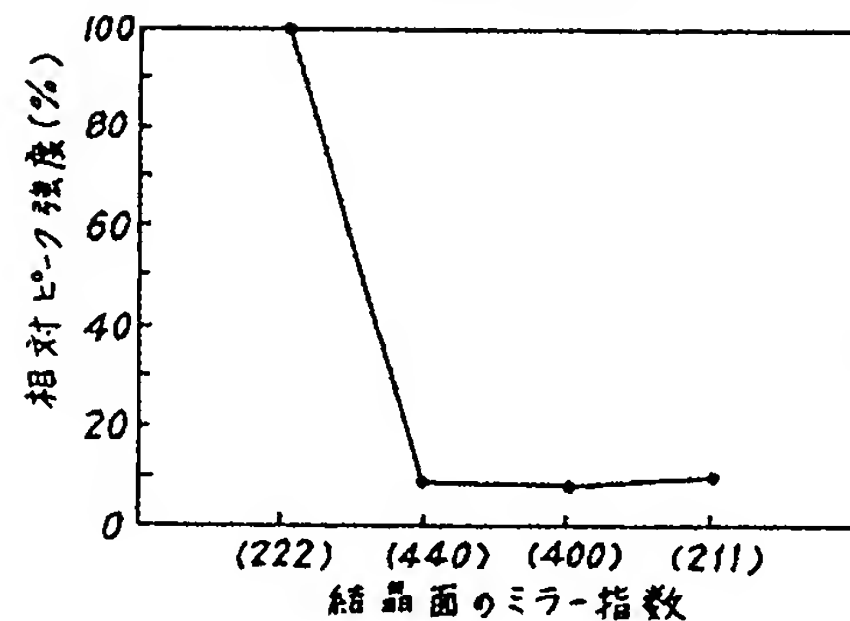
(a)



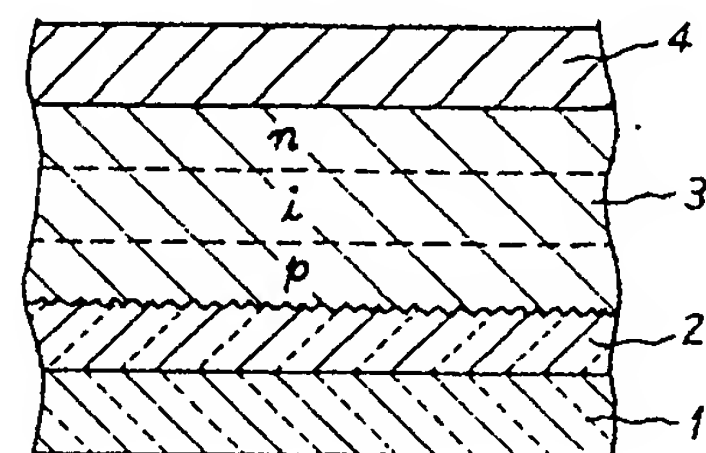
(b)



第3図



第4図



た、第2図(b)は従来の凹凸構造を有する透明導電膜の顕微鏡写真を示すもので、四角形状の柱状結晶粒が多数形成されていることがわかる。これら第2図(a)および(b)の写真において、下方の白抜きの棒の長さは1 $\mu$ mである。この従来の透明導電膜は(100)面が基板表面と平行に配向しているのに対し、本発明の透明導電膜では(222)面が基板表面と平行、すなわち<111>軸が基板表面に対して垂直になるように配向している。

このことをさらに確認するために本発明の透明導電膜の原子面(222)、(440)、(400)および(211)によるX線回折ピークの相対強度比を求めた結果を第3図に示す。このグラフから明らかのように本発明の透明導電膜では(222)面が基板表面と平行になっており、<111>軸が基板表面と垂直となるように著しく配向していることがわかる。

第4図は本発明の透明導電膜を有する太陽電池の一例の構成を示す断面図であり、ガラス基板1

の上に透明導電膜2を形成し、その上にアモルファス・シリコン膜3を堆積し、さらにその上にアルミニウムの金属電極膜4を形成したものである。ガラス基板1側から入射した光は透明導電膜2を経てアモルファス・シリコン膜3に入射することになるが、透明導電膜2の、アモルファス・シリコン膜3と接触する表面は<111>軸がガラス基板1の表面と垂直となるように配向されており、凹凸構造となっているため、結晶粒の(100)面と平行な面による多重反射が顕著となり、アモルファス・シリコン膜3に入射する光量が著しく増大することになる。

第5図はガラス基板1から透明導電膜2に入射する光の反射率を示すものであり、曲線Aは本発明によるものを示し、曲線Bは従来の凹凸構造を有するものを示す。これらの曲線から明らかのように本発明の透明導電膜によればほぼ全波長域に亘り従来のものに比べて反射率が低下していることがわかる。特に600~800nmの波長域における反射率の低下が顕著に現われている。

第4図に示した太陽電池のA・M(Air Mass) 1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)でのI-V特性を第6図の曲線Aで示す。また、第6図の曲線Bは従来の凹凸構造を有する透明導電膜を有する太陽電池のI-V特性を示し、曲線Cは従来の無配向性の透明導電膜を有する太陽電池のI-V特性を示すものである。これらの曲線から明らかのように、本発明による透明導電膜を有する太陽電池の短絡電流は20mA/cm<sup>2</sup>で、従来の凹凸構造を有するもの(18mA/cm<sup>2</sup>)および無配向性構造を有するもの(16mA/cm<sup>2</sup>)に比べてそれぞれ13%および25%も増大しており、大きな光電変換効率を有している。

本発明は上述した実施例に限定されるものではなく、幾多の変更を加えることができる。例えば上述した例では透明導電膜をITOを以て形成したがSnO<sub>2</sub>を以て形成することもできる。さらに上述した実施例ではITOの焼結体を電子線ビームにより加熱したが、他の手段、例えばレーザービームによって加熱することもできる。

さらに、第4図に示した太陽電池においては、ガラス基板上に透明導電膜を形成したが、第7図に示すようにP型シリコンウエハ11上にn<sup>+</sup>型単結晶シリコン層12を成長させ、その上に本発明の透明導電膜13を形成することもできる。

#### (発明の効果)

上述したように本発明の透明導電膜によれば、<111>軸を基板表面に垂直な方向に配向させたため入射光は多重反射されるようになり、反射による損失を大幅に低減することができる。したがって、このような透明導電膜を有する太陽電池では大きな短絡電流が得られ、光電変換効率が著しく向上する。また、本発明の方法によれば、蒸着速度を15~30Å/秒の範囲とするという簡単な処理によって半数以上の柱状結晶粒を、その<111>軸が基板表面と垂直な方向となるように強く配向させることができ、従来の製造設備をほぼそのまま用いて高い透過率を有する透明導電膜を形成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

特開昭63-456(6)

手続補正書(方式)

昭和61年9月9日

1. 明細 第11頁第5行の「透明導電膜の顕微鏡写真、」を「透明導電膜の粒子構造の顕微鏡写真、」に訂正する。

特許庁 黒田明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年 特許 願 第 142966 号

2. 発明の名称

透明導電膜およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

ティーディーケー株式会社

代理人弁理士 杉 村 暁 秀 外1名

4. 代理人 〒100 東京都千代田区霞が関三丁目2番4号  
霞山ビルディング7階  
電話 (581) 2241番(代表)

(5925) 弁理士 杉 村 暁 秀 外1名

5. 補正命令の日付

昭和61年8月28日

6. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄

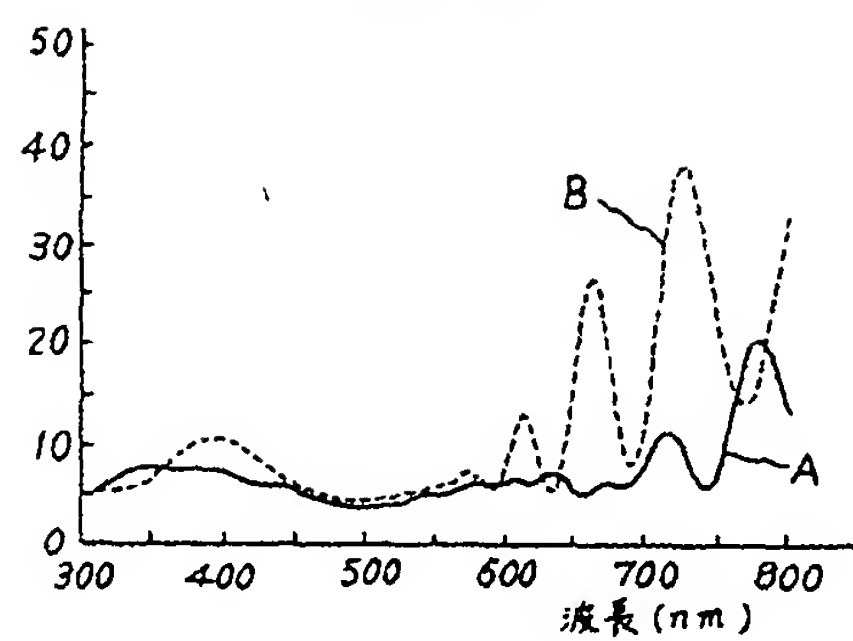
7. 補正の内容 (別紙の通り)

方式 多田

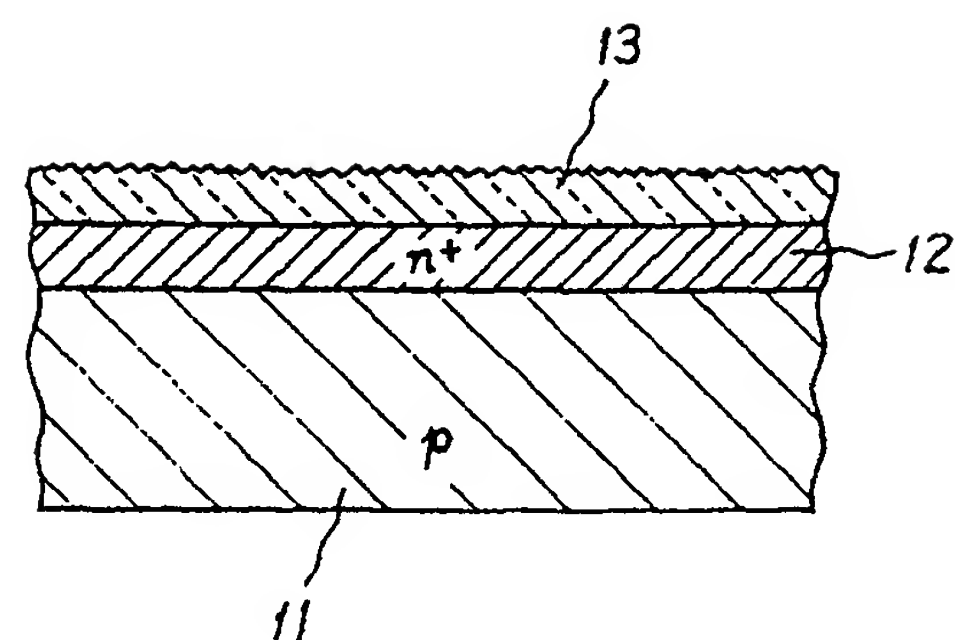
第2圖



第5圖



第7圖



第6圖

